

**FLUORINE-CONTAINING POLYMER AND SURFACE-TREATMENT COMPOSITION
CONTAINING SAID POLYMER**

Patent number: JP1045411 (64-45411)
Publication date: 1989-02-17
Inventor: AMIMOTO YOSHIO; SHINJO MASAYOSHI; TAKUBO SEIJI;
KATAKURA YASUKO; NAKAMAE YASUSHI
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- international: C08F220/22; C08F220/28; C08F220/38; C08F230/08; C09K3/00;
C09K3/18
- european:
Application number: JP19870203288 19870814
Priority number(s): JP19870203288 19870814

Abstract of JP1045411

PURPOSE: To provide a fluorine-containing polymer which is a copolymer of a specific (meth)acrylic acid ester and a vinyl compound containing alkoxysilyl group, etc., and having excellent water and oil repellency, mold releasing property, moisture-proofness and low reflectivity, etc. **CONSTITUTION:** The objective polymer is a copolymer of (A) a (meth)acrylic acid ester of formula $R_f-CH_2-CH(X)-CO_2R_1$ (R_f is 4-20C perfluoroalkyl; X is 1-4C alkylene, $-CH_2-CH(A)-CH_2-$ (A is OH or 1-5C acyloxy) or $-SO_2N(R_2)-CH_2-$ (R_2 is H or 1-4C alkyl; 1 is 1-4); R_1 is H or methyl) and (B) a vinyl compound having alkoxysilyl group or acyloxysilyl group. The amounts of the components A and B are preferably 30-99wt.% and 1-70wt.%, respectively.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-45411

⑪ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989)2月17日
C 08 F 220/22	1 0 1		
	MMT	8620-4J	
230/08	MNU	8620-4J	
C 09 K 3/00	1 1 2	A-7537-4H	
3/18	1 0 2	6958-4H	
// C 08 F 220/28	1 0 1		
220/38	MMU	8620-4J	審査請求 未請求 発明の数 2 (全 11 頁)

⑭ 発明の名称 含フッ素重合体及びそれを含む表面処理剤組成物

⑮ 特 願 昭62-203288

⑯ 出 願 昭62(1987)8月14日

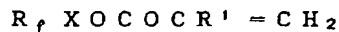
⑰ 発 明 者	網 本	吉 雄	大阪府高槻市大蔵司2丁目15-9
⑰ 発 明 者	新 庄	正 義	大阪府摂津市北別府町3-25
⑰ 発 明 者	田 窪	征 司	大阪府摂津市一津屋2丁目21-21
⑰ 発 明 者	片 倉	泰 子	奈良県大和郡山市新町1119
⑰ 発 明 者	中 前	靖 史	京都府宇治市広野町宮谷94-32
⑰ 出 願 人	ダイキン工業株式会社		大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
⑰ 代 理 人	弁理士 三枝 英二	外2名	

明 細 書

発明の名称 含フッ素重合体及びそれを含む表面
処理剤組成物

特許請求の範囲

① (a) 一般式



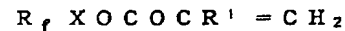
(式中、 R_f は炭素数4～20のパーフルオロアルキル基を、 X は炭素数1～4のアルキレン基、 $-C H_2 C H (A) C H_2 -$ 基又は $-S O_2 N (R^2) C_\ell H_{2\ell} -$ (式中、 A は水酸基又は炭素数1～5のアシロキシ基を、 R^2 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を、 ℓ は1～4の整数を示す。)を、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。)

で表わされるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと

(b) アルコキシシリル基又はアシロキシシリル基を有するビニル化合物

との共重合体である含フッ素重合体。

② (a) 一般式

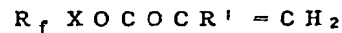


で表わされるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル30～99重量%と

(b) アルコキシシリル基又はアシロキシシリル基を有するビニル化合物1～70重量%との共重合体である特許請求の範囲第1項に記載の含フッ素重合体。

③ アルコキシシリル基がメトキシシリル基若しくはエトキシシリル基又はアシロキシシリル基がアセトキシシリル基である特許請求の範囲第1項に記載の含フッ素重合体。

④ (a) 一般式



(式中、 R_f は炭素数4～20のパーフルオロアルキル基を、 X は炭素数1～4のアルキレン基、 $-C H_2 C H (A) C H_2 -$ 基又は

産業上の利用分野

本発明は、含フッ素重合体及びそれを含む表面処理剤に関し、更に詳しくは、ガラス、金属等の無機物、樹脂、ゴム等の高分子物質等の表面処理剤として使用できる含フッ素重合体に関する。

従来の技術とその問題点

近年電気部品、精密機器等の複雑化に伴い、これらに使用されるガラス、金属等の無機物、樹脂、ゴム等の高分子物質等の表面処理剤である含フッ素化合物の性能、塗膜特性等のより一層の向上が望まれている。従来、含フッ素化合物としては、主に、パーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリル酸エステル共重合体を使用されている。該共重合体は、ガラス、金属等の無機物、樹脂、ゴム等の高分子物質等の表面に、防湿性、離型性、低反射率性等を付与できるという優れた効果を発揮する。ところが、それらの共重合体は、熱分解開始温度が低く（80～140℃）、また耐溶剤性

$-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)\text{C}_q\text{H}_{2q}-$ （式中、Aは水酸基又は炭素数1～5のアシロキシ基を、 R^2 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を、 q は1～4の整数を示す。）を、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。）

で表わされるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと

（b）アルコキシシリル基又はアシロキシシリル基を有するビニル化合物

との共重合体である含フッ素重合体を含む表面処理剤組成物。

- ⑤ 離形剤として使用される特許請求の範囲第4項に記載の表面処理剤組成物。
- ⑥ 防湿コーティング剤として使用される特許請求の範囲第4項に記載の表面処理剤組成物。
- ⑦ 低反射率剤として使用される特許請求の範囲第4項に記載の表面処理剤組成物。

発明の詳細な説明

— 3 —

が劣っているため、その塗膜強度が充分ではなく、満足できる長期耐久性及び耐候性を有していない。

上記重合体の欠点を解消するものとして、パーフルオロアルキル基含有シラン単量体が開発されている。しかしながら、この含フッ素化合物は、均一な塗膜を形成し難く、塗布ムラが発生し易いという欠点を有しているため、塗膜表面が物理的及び化学的に不均一となり、十分な性能が発揮されない。

問題点を解決するための手段

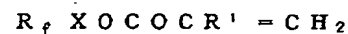
本発明者は、上記従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、パーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルとアルコキシシリル基若しくはアシロキシシリル基を有するビニル化合物との共重合体が、1）著るしく向上した塗膜の物理強度、密着性、耐熱性及び耐溶剤性を有すること、2）長期耐久性及び耐候性に極めて優れていること、しかも3）種々の材料に、良

— 4 —

好な防湿性、離型性及び低反射率性を付与し得ることを見出し、本発明を完成した。

即ち本発明は、

（a）一般式



〔式中、 R_f は炭素数4～20のパーフルオロアルキル基を、Xは炭素数1～4のアルキレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{A})\text{CH}_2-$ 基又は

$-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^2)\text{C}_q\text{H}_{2q}-$ （式中、Aは水酸基又は炭素数1～5のアシロキシ基を、 R^2 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を、 q は1～4の整数を示す。）を、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。）

で表わされるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと

（b）アルコキシシリル基又はアシロキシシリル基を有するビニル化合物との共重合体である含フッ素重合体に関する。

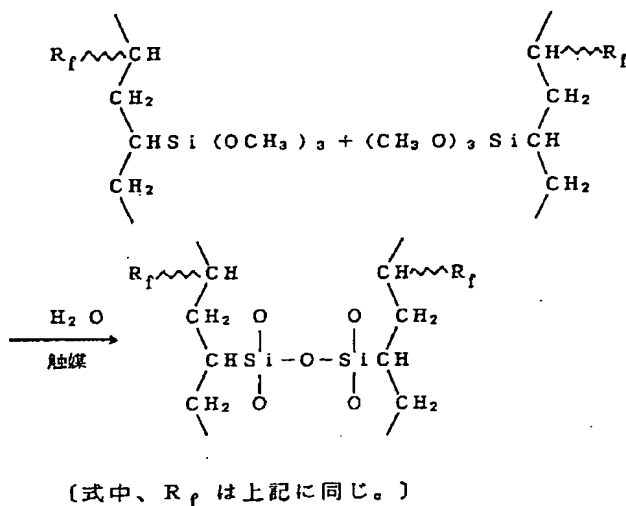
— 5 —

— 66 —

— 6 —

本発明含フッ素共重合体においては、塗膜形成後、下記反応式-1に示すように、上記(b)成分に由来するポリマー鎖間のアルコキシ基が、湿気により脱アルコール反応し、その後脱水縮合反応が起り、塗膜の物理強度が向上する。

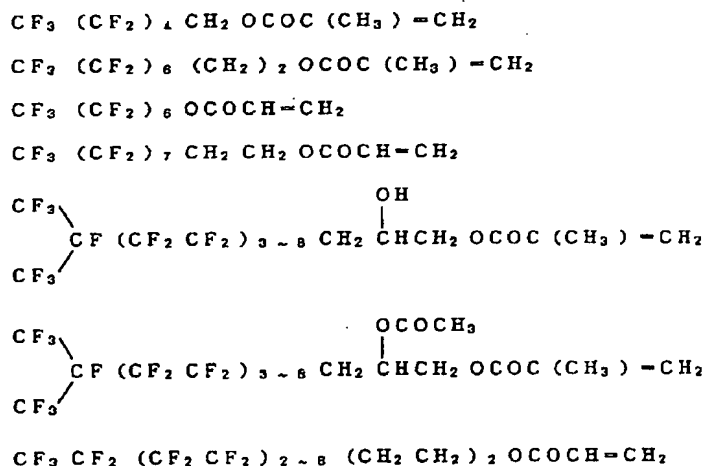
〈反応式-1〉



- 7 -

〔式中、 R 及び Y は上記に同じ。〕

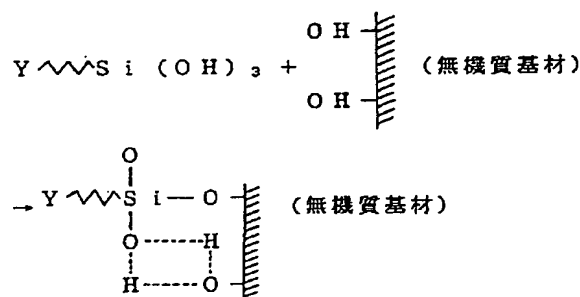
本発明では、本発明含フッ素共重合体の(a)成分としては、上記一般式(1)で表わされる公知のパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル(以下単に含フッ素化合物という)を使用でき、その具体例としては、例えば、以下のものを挙げる事ができる。



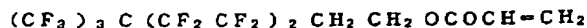
- 9 -

また塗膜形成時に、アルコキシシリル基又はアシロキシシリル基が湿気により脱アルコール又は脱酸反応してシラノール基となる〔 $Y \sim Si(OR)_3 + 3H_2O \rightarrow Y \sim Si(OH)_3 + 3ROH$ (式中、 Y はビニル基を重合させた有機基を示し、 R はアルコキシ基又はアシロキシ基を示す。)]。生成したシラノール基は、下記反応式-2に示すように、無機質基材に対して化学共有結合反応を起こし、塗膜の基材に対する接着強度が向上する。

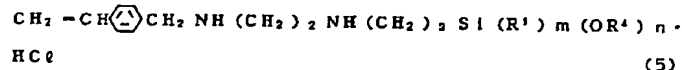
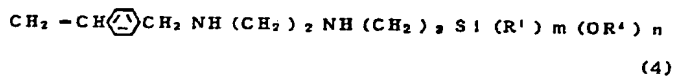
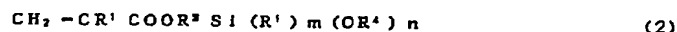
〈反応式-2〉



- 8 -



本発明含フッ素共重合体の(b)成分としては、例えば、下記一般式(2)~(5)で表わされる化合物等を挙げる事ができる。



〔式中、 R' は前記に同じ。 R^3 は炭素数1~6のアルキレン基を、 R^4 は炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアシル基又は炭素数1~5のアルコキシアルキル基を、 m は0、1又は2を、 n は3-mを示す。〕

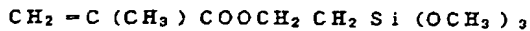
これらアルコキシシリル基又はアシロキシシリル基を有するビニル化合物(以下単にビニル化合物という)の具体例として、例えば、以下のもの

- 67 -

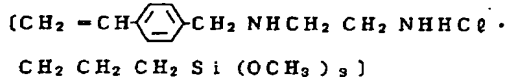
- 10 -

を挙げることができる。

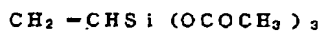
- ・γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (メタクリル酸2-トリメトキシシリルエチル、SH6030)



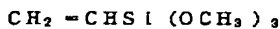
- ・N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩 (p-(8-トリメトキシシリル-2, 5-ジアザ-オクチル)-フェニルエチレン、SZ6032)



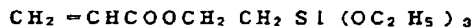
- ・ビニルトリアセトキシシラン (トリアセトキシシリルエチレン、SH6075)



- ・ビニルトリメトキシシラン (トリメトキシシリルエチレン、SZ6300)



- ・γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン (アクリル酸3-トリエトキシシリルプロピル)

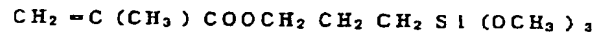


— 11 —

プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、β-ヒドロキシエチル、ハイドロまたはアルキルポリオキシエチレン、グリシジル、ベンジルエステル類、およびメタクリル酸のエチル、ブチル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、β-ヒドロキシエチル、クロロヒドロキシプロピル、ハイドロまたはアルキルポリオキシエチレン、グリシジルエステル類、

(2) 酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、(3) スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレン系化合物、(4) フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルまたはビニリデン化合物類、(5) ヘプタン酸アリル、カプリル酸アリル、カブロン酸アリル等の脂肪族のアリルエステル類、(6) ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキル

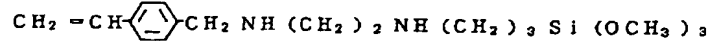
- ・γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (SH6030)



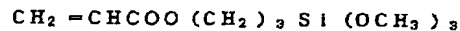
- ・ビニル-トリ(β-メトキシエトキシ)シラン



- ・N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン



- ・γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (アクリル酸3-トリメトキシシリルプロピル)



本発明における含フッ素共重合体は含フッ素化合物(a)およびビニル化合物(b)を必須の構成単量体とするものであるが、これらに加えて、他の共重合可能な重合性化合物を構成単量体とすることができる。共重合可能な重合性化合物には種々のものがあるが、例えば、

(1) アクリル酸およびメタクリル酸ならびにアクリル酸のメチル、エチル、ブチル、イソブチル、

— 12 —

ケトン類、(7) N-メチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類および(8) 2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、イソプレン等のジエン類などを例示できる。

上記含フッ素化合物及びビニル化合物を使用し、本発明含フッ素重合体を製造するに当っては、公知の重合方法が何れも採用でき、その具体例として、例えば、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、放射線重合等を挙げることができる。

例えば溶液重合によれば、攪拌機と充填物を外部から加熱並びに冷却する装置とを備えた反応容器にて、重合させる単量体混合物の有機溶剤溶液を触媒の存在下に加熱することにより、本発明含フッ素共重合体が製造される。有機溶剤としてはこの種の反応に利用される公知のものが何れも使用でき、例えば、アセトン、メチルエチルケ

トン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、メチルクロロホルム、トリクロロエチレン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン若しくはこれらの2種以上の混合溶媒等を挙げる事ができる。有機溶剤溶液の単量体混合物含量は特に制限されないが、通常5～80重量%程度、好ましくは10～60重量%程度とすればよい。触媒としてはエチレン系不飽和化合物の重合に利用される公知のものが何れも使用でき、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキサイド、アゾビスイソブチルニトリル等の過酸化化合物等を挙げる事ができる。触媒使用量も特に制限されないが、通常単量体全量の0.1～2重量%程度とすればよい。反応温度は40～70℃程度、反応時間は1～7時間程度とすればよい。尚、上記重合反応の進行中に、例えば、炭素数4～12程度のアルカンチオール等の連鎖移動剤等を適量添加してもよい。

- 15 -

ジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、N-(2-(ジエチルアミノ)エチル)オレアミド塩酸塩等を挙げる事ができる。非イオン性界面活性剤としては、例えば、エチレンオキシドとヘキシルフェノール、イソオクチルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン(C₁₂-C₁₈)チオール、ソルビタンモノ脂肪酸(C₇-C₁₈)又はアルキル(C₁₂-C₁₈)アミン等との縮合生成物等を挙げる事ができる。単量体混合物の乳化濃度は特に制限されないが、通常5～50重量%程度とすればよい。触媒としてはエチレン系不飽和化合物の重合に利用されるものが何れも使用でき、例えば、2,2'-アゾジイソブチルアミジン二塩酸塩、2,2'-アゾジイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、過酸化ナトリウム、過酸化バリウム、過酸化水素あるいは過硫酸アンモニウム等を挙げる事がで

- 17 -

また乳化重合法によれば、例えば、攪拌機と充填物を外部から加熱並びに冷却する装置とを備えた反応容器中にて、重合させる単量体混合物を界面活性剤の水溶液中に乳化させ、これを触媒の存在下加熱することにより、本発明含フッ素重合体が製造される。界面活性剤としては公知の陽イオン性、陰イオン性及び非イオン性乳化剤を何れも使用できるが、特に陽イオン性及び／又は非イオン性乳化剤を使用するのが好ましい。陽イオン性乳化剤としては、例えば、ドデシルトリメチルアンモニウムアセテート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、(ドデシルメチルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド、メチルドデシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、ベンジルドコシル

- 16 -

きる。重合触媒量は特に制限されないが、通常単量体混合物全量の0.1～2重量%程度とすればよい。更に反応系には、上記と同様の連鎖移動剤等が存在していてもよい。上記重合反応は、40～70℃程度の温度下に1～7時間程度で終了する。

かくして得られる本発明含フッ素共重合体の平均分子量は、5000～50000程度である。

本発明では、上記で得られる本発明含フッ素化合物を含む有機溶剤溶液を、そのまま本発明表面処理剤、即ち、撥水撥油剤、防湿剤、離型剤、低反射率剤等として使用してもよい。その際、必要に応じて、上記と同様の有機溶剤で希釈を行なってもよい。また、本発明含フッ素化合物を公知の方法によって単離し、これを、適当な溶剤に溶解させ、本発明表面処理剤として使用してもよい。適当な溶剤としてはこの用途に使用されるものが何れも使用でき、例えば、上記溶液重合反応に用

- 18 -

いられた溶剤を挙げることができる。本発明表面処理剤における本発明含フッ素化合物の含有量は特に制限されず、適宜選択すればよいが、通常表面処理剤全量の0.1～10重量%程度とすればよい。

また、本発明表面処理剤には、添加剤として、例えば、フッ素樹脂粉末、モリブデン、コロイダルシリカ、非フッ素系シランカップリング剤、シリカ粉末、水ガラス等の通常の撥水撥油剤、防湿剤、離型剤、低反射率剤に使用されるものを添加してもよい。

本発明表面処理剤は、例えば、防湿剤、離形剤、低反射率剤等として好適に使用できる。

発明の効果

本発明新規含フッ素化合物を含有する本発明表面処理剤は、従来のものに比べ、著るしく向上した塗膜の物理強度及び密着性、並びに耐熱性及び耐溶剤性を有するため、長期耐久性及び耐候性に

極めて優れ、しかも種々の材料に、良好な撥水撥油性、防湿性、離型性及び低反射率性を付与することができる。

実施例

以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより一層明瞭なものとする。

実施例 1

・ $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (以下化合物(I)とする)

・ $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (以下化合物(A)とする)

上記化合物(I) 117g、化合物(A) 13g及び1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン(以下「S-3とする」)

400gを、窒素雰囲気下還流冷却器及び攪拌装置を取付けた1ℓフラスコ中に仕込み、攪拌した。フラスコ内温度を48℃一定とした後、t-ブチルパーオキシビバレート4gを添加し、48℃で

— 19 —

8時間付加反応させた。得られた内容物をガスクロマトグラフィー分析したところ、化合物(I)の転化率は98.8%、化合物(A)の転化率は100%であった。この内容物をn-ヘキサン中に投入すると、白色の沈殿物が生成した。得られた沈殿物をトリクロロトリフルオロエタンに溶解し、この溶液を、n-ヘキサン中に投入し、析出した沈殿を分取して、白色固体状の本発明含フッ素化合物122g(収率93.8%)を得た。この含フッ素化合物は、融点が72℃であり、液体クロマトグラフィー分析によれば、その数平均分子量は、19500であった。

(元素分析値(%))

C H F

実験値: 32.1; 2.1; 55.9

計算値: 31.7; 2.0; 56.1

実施例 2

— 20 —

・ $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
[式中、m=3のもの61モル%、m=4のもの26モル%、m=5のもの9モル%、m=6のもの3モル%、m=7のもの1モル%；
以下化合物(II)とする]

上記化合物(II) 123.5g、

$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ (以下化合物(B)とする) 6.5g及び1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン400gを、窒素雰囲気下還流冷却器及び攪拌装置を取付けた1ℓフラスコ中に仕込み、攪拌した。フラスコ内温度を48℃一定とした後、t-ブチルパーオキシビバレート4gを添加し、48℃で8時間付加反応させた。得られた内容物をガスクロマトグラフィー分析したところ、化合物(II)の転化率は98.2%、化合物(B)の転化率は100%であった。反応後、70℃に加熱して溶媒を除去した。白色固体状の残渣を放置して室温まで冷却し、白色固体状の本発明含フッ素化合物127g(収率97.7%)を得た。この含フッ素化合

— 21 —

— 70 —

— 22 —

物は、融点が79℃であり、液体クロマトグラフィー分析によれば、その数平均分子量は、22500であった。

(元素分析値(%))

	C	H	F
実験値:	30.1	1.5	60.4
計算値:	29.9	1.6	60.6

実施例3

・CF₃(CF₂)₇SO₂N(C₂H₅)CH₂CH₂OCOC(CH₃)₃-CH₂
(以下化合物(Ⅲ)とする)

上記化合物(Ⅲ)65g、
CH₂=CHSi(OCOCH₃)₃〔以下化合物(C)とする〕65g、アセトン200g及びテトラジクロロフルオロエタン200gを、窒素雰囲気下還流冷却器及び攪拌装置を取付けた1ℓフラスコ中に仕込み、攪拌した。フラスコ内温度を60℃一定とした後、アゾビスイソブチロニトリル(以下「AIBN」とする)5gを添加し、

— 23 —

本発明含フッ素化合物を得た。

— 25 —

特開昭64-45411(7)

60℃で16時間付加反応させた。得られた内容物(ポリマー)をガスクロマトグラフィー分析したところ、化合物(Ⅲ)の転化率は98.7%、化合物(C)の転化率は100%であった。このポリマー溶液(ポリマー濃度23.6%)10gを取り出し、100℃で2時間加熱して溶媒を揮散させたところ、淡黄色固体状の本発明含フッ素化合物2.36g(収率97.1%)を得た。この含フッ素化合物は、融点が63℃であり、液体クロマトグラフィー分析によれば、その数平均分子量は、18500であった。

(元素分析値(%))

	C	H	N	F
実験値:	36.0	3.6	1.1	25.0
計算値:	35.7	3.7	1.1	25.3

実施例4~7

モノマーの種類、仕込み量及び重合条件を変更する以外は、実施例3と同様にして重合を行ない、

— 24 —

第 1 表

実施例	モノマー	仕込み量(g)	溶媒(g)	触媒(g)	反応温度(℃)	反応時間(hr.)	転化率(%)	収量(g)	融点(℃)
4	化合物I 化合物C	127 3	S-3 (400)	PV (4)	48	8	97.8 100	119	73
5	化合物II 化合物B	90 40	TCF (400)	PV (4)	48	8	97.2 100	123	72
6	化合物II 化合物D 化合物A	70 55 5	TCE (400)	AIBN (5)	60	16	98.2 100 100	123	76
7	化合物III 化合物A	117 13	S-3 (400)	PV (4)	48	8	97.2 100	120	69

注) 化合物D: ステアリルメタクリレート

TCF: 1, 1, 1-トリクロロエタン; 以下同じ。

— 26 —

— 71 —

実施例 8

下記第5表に示すように、各基材〔①：アルミニウム板（厚さ1mm板、住友アルミニウム製）、②：ガラス板（マイクロスライドガラス、マツナミガラス製）、③：ポリエステルフィルム（三井東圧製）〕に下記各本発明表面処理剤を塗布し、水又はn-ヘキサデカンの接触角を接触角計（協和科学製）を用いて測定した。結果を第2表に示す。

第 2 表

基 材	本 発 明 表 面 処 理 剤	他 成 分	塗 布 量	希 釈 溶 剤	水	n-ヘキサデカン
①	実施例2 (1%)	-	-	S-3+7セ	119°	78°
	実施例6 (1%)	-	-	TCE	120°	72°
	実施例1 (1%)	-	-	S-3	113°	65°
	比較例1 (1%)	-	-	S-3+7セ	128°	82°
②	実施例2 (1%)	E: 0.33%	-	F: 1.67%	127°	81°
	実施例6 (1%)	E: 0.33%	-	G: 0.33%	103°	60°
	実施例1 (1%)	-	-	-	10°	10°以下
	比較例1 (1%)	-	-	-	120°	72°
③	実施例2 (1%)	-	-	S-3	113°	65°
	実施例6 (1%)	-	-	S-3+7セ	128°	82°
	実施例1 (1%)	-	-	S-3+7セ	125°	81°
	比較例1 (1%)	-	-	S-3	114°	66°

注) 他成分 E: $\text{CH}_2 - \text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

他成分 F: 酸性タイプのコロロイダルシリカ

他成分 G: 水ガラス（溶融化学製）

- 27 -

実施例 9

常法に従って充分洗浄したガラス板上に、下記本発明表面処理剤を塗布し、常温で乾燥して薄い被膜を形成させた。これを、オートクレーブに入れて120℃で3時間保持した。オートクレーブで処理（試験）する前後にガラス板の水接触角を測定し、撥水性の変化を調べ、防湿性を評価した。結果を第3表に示す。

第 3 表

本 発 明 表 面 処 理 剤	塗 布 量	希 釈 溶 剤	水 の 接 触 角	
			試 験 前	試 験 後
実施例2 (1%)	S-3		119°	119°
実施例6 (1%)	TCE		120°	118°
実施例1 (1%)	S-3		112°	110°
比較例1 (1%)	S-3		112°	72°

注) 比較例1は、化合物(I)のホモポリマー

- 29 -

- 28 -

実施例 10

アルミニウム金型（6cmφ×3cm）に下記本発明表面処理剤を塗布し、常温乾燥させた。この金型に、下記の半硬質ウレタンフォーム組成物A液及びB液を5000rpm.で10秒攪拌したものを注入した。10分間硬化させた後、引っ張り試験機（オートグラフ、鶴島津製作所製）を用いて離型性を測定した。離型寿命は、処理剤を1回塗布後、更に塗布を行わずに離型寿命が悪化するまでとした。即ち、成形物が完全な形で取れる間処理剤を塗布せず成形を繰り返す、完全な形で取り出した回数を離型寿命とする。結果を第4表に示す。尚、第4表の離型性値は、測定時に最も平均的に現れた離型性の判定値である。

A 液

スミセン3900（ポリオール、住友バイエルウレタン製） 90重量部

水（発泡剤）

1.6 "

- 72 -

- 30 -

トリエタノールアミン（触媒） 3重量部
 トリエチルアミン（触媒） 0.5 "
 カオライザーNo.1（整泡剤、花王製）
 0.5 "

B液

スミジュール44V20（イソシアネート、
 住友バイエルウレタン製）
 41.3重量部

第 4 表

重合体量	本発明表面処理剤	希釈溶剤	離型性 (g/cm ²)	離型寿命 (回)
実施例2 (1%)	-	S-3	34	40
実施例6 (1%)	-	S-3	36	37
実施例2 (0.5%)	ジメチルシリロキサンオイル：0.5% シリコンワニス：0.5%	S-3	23	5
実施例6 (1%)	カルナバワックス：0.5%	S-3+n-ヘキ サデカン(3:7)	42	6
市販品A（ワックス系離形剤）	#627	石油系溶剤	130	1
市販品B（シリコン系離形剤）	KS707	S-3	70	2

（注）市販品Aは、中京油脂製、市販品Bは、信越シリコン製。

- 31 -

実施例11

下記本発明表面処理剤を、バーコーター#8
 [R・Kプリントコート製]を用いてポリエステルフィルム[三井東圧製]に塗布し、乾燥させた。次いで、ポリエステルテープ[日東電気工業製]を用いてテープ剥離試験を行ない、20℃×20時間荷重後の180°剥離強度(g/5cm幅)を測定した。結果を第5表に示す。

第 5 表

本発明表面処理剤		180°
重合体量	希釈溶剤	剥離強度
実施例6 (2%)	TCE	2.0
実施例7 (2%)	S-3+アセ トン(8:2)	3.2
未処理	-	4.05

- 33 -

- 32 -

実施例12

実施例3で得られた含フッ素共重合体0.2重量部とエポコート#828[エポキシ樹脂、シェル製]100重量部をよく混合し、更にトリエチレンテトラミン10重量部を混合した。この混合物を、4cmφ×2mmの金型に注入した（金型は、予め洗浄を行なっており、離形剤塗布は行なわない）。その後、常温で2時間放置し、100℃で1時間加熱して注入した混合物を硬化させ、金型から取出したところ、硬化成形物は極めて容易に金型から取外すことができた。参考までに該硬化成形物の接触角を測定すると、水接触角が119°、n-ヘキサデカン接触角が67°であった。また、本成形物において、含フッ素共重合体を添加しない場合には、金型と成形物とが完全に接着してしまった。

実施例13

塩化ビニル塗料[ビニローゼ、大日本塗料製]

- 34 -

100重量部に、本発明表面処理剤（実施例6で得られた含フッ素共重合体の10% n-ヘキサデカン溶液）5重量部を混合し、この塗料を化粧紙貼合ベニア合板上にバーコーター#8で上塗りして乾燥させた（本発明試料とする）。比較のため、上記表面処理剤に代えてn-ヘキサデカン5重量部を使用して塗料を調製して同様にして合板に塗布した（比較試料とする）。この合板に、巾18cmのセロファンテープ〔ニチバン㈱〕を指で強く圧着した後、勢いよく引剥がす操作を繰り返し行なった。比較試料は1回目で表面が捲れ上ってしまったのに対し、本発明試料は操作を7回繰り返した後も変化がなかった。また、この合板を自動車マフラーからの梳で汚し、布で拭きとったところ、比較試料は黒い汚れが取れなかったのに対し、本発明試料は汚れも少く、しかも汚れは全て拭き取られた。

実施例14

下記本発明表面処理剤中に、銅板をディッピングした後、引き上げて風乾した。次いで、これを、温度80℃、湿度90%の恒温恒湿機に1週間入れ、錆の発生状態を調べ以下の基準で判定した。結果を第6表に示す。

○…錆の発生がない ×…錆の発生が見られる

第6表

本発明表面処理剤		防錆効果
重合体量	希釈溶剤	
実施例4 (2%)	S-3+アセ トン(8:2)	○
実施例5 (2%)	S-3+アセ トン(8:2)	○
実施例6 (2%)	TCE	○
実施例7 (2%)	S-3+アセ トン(8:2)	○
未処理		×

- 35 -

実施例15

ガラス板（ソーダ石灰ガラス、5×5cm）、ポリメチルメタクリレート板〔三菱レーヨン㈱製〕を、本発明表面処理剤（実施例1、3及び5の含フッ素共重合体の6重量% S-3溶液）に浸漬し、引上速度40cm/分で上げた後、ガラス板を160℃、ポリメチルメタクリレート（以下PMMA）板を80℃で夫々キュアリングした。処理後の塗膜の膜厚を測定し、次いで、鉛筆硬度（JIS-K540.1に準ずる）及び反射率（自記分光光度計正反射光測定付属装置、㈱日立製作所製）を測定した。結果を第7表に示す。尚、比較例3は、化合物（I）のホモポリマーを基材に塗布して行なった。

第7表

重合体	透明基材	塗膜厚さ (μm)	鉛筆硬度	反射率	備考
実施例1	ガラス	1.8	2H	0.9	他成分Gを下層塗布(2μm)
3	"	1.8	2H	1.1	
5	"	1.8	B	0.7	
3	"	3.1	4H	1.4	他成分Eを混合
実施例1	PMMA	1.7	2H	1.4	
3	"	1.8	2H	1.2	
5	"	2.0	B	0.9	他成分Gを下層塗布(2μm)
比較例1	ガラス	-	-	4.1	
2	"	2.2	5H	3.5	
3	"	1.9	4B	0.8	他成分Eを塗布 化合物(1)のホモポリマー
4	PMMA	-	-	3.9	

注) 他成分E: $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$

他成分E: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

- 37 -

- 74 -

- 38 -

以上の結果から、本発明含フッ素共重合体を含む本発明表面処理剤が、撥水撥油性、離型性、防湿性、低反射性等に優れていることが判る。

(以 上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

